

DOCKET NO.: 270344US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Rene DERIE, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HEREWITH
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/11671
INTERNATIONAL FILING DATE: October 16, 2003
FOR: PROCESS FOR THE TREATMENT OF SLUDGE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| France | 02 12952 | 16 October 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/11671. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Richard L. Treanor
Attorney of Record
Registration No. 36,379
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INPI
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

REC'D 20 JAN 2004
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

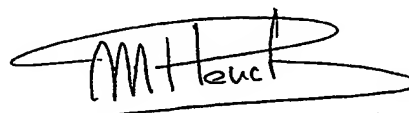
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY

CONFIRMATION DU DÉPÔT EFFECTUÉ
PAR TÉLÉCOPIE LE 16/10/02



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

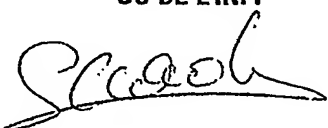


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260853

| | | | |
|--|----------------------|--|-----------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 16 OCT. 2002 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0212952 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 16 OCT. 2002 | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE SOLVAY (Société Anonyme) Direction Régionale pour la France 12, Cours Albert 1er, F-75383 PARIS CEDEX 08 (France) | |
| Vos références pour ce dossier (facultatif) S 02/15 | | | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | | | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ | | | |
| Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ | | | |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé d'inertage de boues | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| Nom ou dénomination sociale | | SOLVAY | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | Société Anonyme) | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | Rue du Prince Albert, 33 | |
| | Code postal et ville | 1050 | Bruxelles |
| Pays | | Belgique | |
| Nationalité | | Belge | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |

| | | | |
|---|----------------------|---|--|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 OCT. 2002 | | Réservé à l'INPI | |
| LIEU 99 | | N° D'ENREGISTREMENT 0212952 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | |
| Vos références pour ce dossier : (facultatif) | | S 02/15 | |
| 6 MANDATAIRE | | | |
| Nom | | | |
| Prénom | | | |
| Cabinet ou Société | | | |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |
| 7 INVENTEUR (S) | | | |
| Les inventeurs sont les demandeurs | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | |
| Paiement échelonné de la redevance | | Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) : | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme) | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  | |

Procédé d'inertage de boues

L'invention concerne un procédé d'inertage de boues contaminées par des métaux lourds et des matières organiques, en particulier celles provenant de sédiments de curage de voies navigables ou de sols pollués.

5 Les problèmes posés par les quantités sans cesse grandissantes de boues à évacuer, traiter et stocker sont bien connus. Ces boues sont d'origines multiples. Elles proviennent par exemple de stations d'épuration d'eau, du dragage ou curage des cours d'eau ou d'industries diverses et peuvent contribuer à la contamination de sols. Le cas des sédiments de curage des voies navigables est
10 particulièrement préoccupant vu les quantités concernées et leur contamination par des polluants tels que des métaux lourds et des matières organiques. Une proportion importante des voies navigables du nord de l'Europe est actuellement obstruée par des boues qui y gênent la circulation des bateaux. Les conséquences économiques et environnementales, directes ou indirectes, en sont très
15 importantes. Il est d'autre part notoire que cette situation préoccupante du réseau navigable est principalement due aux inconvénients des solutions actuelles pour le traitement et le stockage de boues contaminées.

En effet, un moyen commode d'évacuer les boues consiste à les rejeter par bateau en mer ou à les acheminer au moyen de pipelines dans des décharges
20 (lagunes de décantation). Toutefois, lorsque les boues sont contaminées par des métaux lourds ou des matières organiques dangereuses (ce qui est généralement le cas avec les sédiments provenant du curage des voies navigables), ce moyen est évidemment inacceptable. Avant de pouvoir être déchargées, les boues doivent en effet être inertées, afin de satisfaire aux tests de non toxicité. A cet
25 effet, les résidus du traitement d'inertage sont soumis à une lixiviation, par exemple selon les normes française « TL », néerlandaise « NEN » ou américaine « TCLP », définies ci-dessous. Les lixiviats sont alors analysés et leurs teneurs en divers polluants doivent rester en deçà de seuils fixés par les législations. Il existe notamment des normes d'acceptation de « déchets stabilisés de classe 1 ».

30 Pour traiter de grandes quantités de boues, il est connu de les mélanger à de l'acide phosphorique et de soumettre le mélange à une calcination, afin d'inertier les métaux lourds contenus dans la boue et de détruire les matières organiques (SOLVAY FR 2815338). Toutefois, l'exploitation de ce procédé connu présente

l'inconvénient d'être fort coûteuse, notamment à cause de la consommation d'énergie qu'elle entraîne pour sécher la boue lors de sa calcination. D'autre part, l'état liquide de la boue phosphatée est apparu être une difficulté lors de certaines manipulations.

5 L'invention vise à fournir un procédé pour le traitement de boues contaminées par des métaux lourds et des matières organiques qui soit plus économique que le procédé connu susmentionné et qui transforme rapidement les boues en produits ayant une tenue mécanique suffisante pour être manipulables aisément, par exemple par des outils de chantiers (pelleteuses, bulldozers,...).

10 En conséquence, l'invention concerne un procédé d'inertage de boue contenant des métaux lourds et des matières organiques selon lequel la boue est phosphatée, le procédé se caractérisant en ce qu'il comprend un moussage de la boue après la phosphatation permettant d'obtenir une mousse ayant une densité inférieure à 90% de celle de la boue avant phosphatation.

15 On entend désigner par boue, toute substance aqueuse contenant des limons, des vases et des matières minérales en suspension (sables voire gravillons). Les boues provenant du curage des voies navigables ou de sols pollués constituent des exemples de boues auxquelles l'invention s'applique. La
20 largeur de la distribution granulométrique des particules en suspension dans la boue peut être très importante, par exemple de moins de 1 micron à plusieurs centaines de microns. Les boues contiennent souvent une teneur élevée en très fines particules. Il est fréquent que 10% du poids de la boue séchée soit constitué de particules ayant un diamètre inférieur à 5 microns, tandis que le contenu en
25 petits graviers ayant un diamètre supérieur à 500 microns peut atteindre plusieurs pour-cent. D'autre part, les histogrammes de granulométrie de certaines boues ont la particularité d'être multimodaux, c'est à dire qu'ils présentent plusieurs pics.

Pour le procédé selon l'invention, les boues ayant des siccités inférieures à 70% conviennent bien la siccité étant définie comme le pourcentage en poids de
30 matières sèches contenues dans la boue. Dans ce mémoire la siccité d'un échantillon est déterminée en calculant le rapport entre les poids de l'échantillon après et avant un séjour de 4 heures dans une étuve maintenue à 100 °C.

Des siccités inférieures à 30% ou dans certains cas 40%, sont cependant à
35 éviter car elles augmentent le coût du procédé. La majorité des boues à traiter ayant une siccité variant entre 40 et 70%, il n'est en général nécessaire ni d'ajouter de l'eau ni d'en soustraire (par décantation, évaporation,...).

On entend désigner par métaux lourds, les métaux dont la masse spécifique est au moins égale à 5g/cm^3 , ainsi que le béryllium, l'arsenic, le sélénium, et l'antimoine, conformément à la définition généralement admise (Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes ; Vol I, CRC Press Inc; 1987; page 2). Le plomb en est un exemple particulièrement significatif, étant donné son influence néfaste sur l'organisme humain. Les boues inertées par le procédé selon l'invention peuvent également contenir de l'aluminium métallique.

Les matières organiques peuvent être à l'état liquide ou à l'état solide dans la boue. Elles peuvent par exemple comprendre des hydrocarbures apolaires, des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (mono- ou polycycliques) et des solvants halogénés.

Selon le procédé, la boue est phosphatée. De préférence, la phosphatation est réalisée par addition à la boue d'acide phosphorique. La quantité d'acide phosphorique à mettre en œuvre dépend de la composition précise de la boue à traiter et notamment de la teneur en métaux lourds. En pratique, une quantité pondérale d'au moins 1% (de préférence 2%) par rapport au poids de matière sèche est à mettre en œuvre. Il est préférable que la quantité d'acide phosphorique soit inférieure à 15%. Des quantités comprises entre 2 et 6% conviennent en général bien. Le mélange résultant possède généralement une siccité comprise entre 45 et 55%.

Selon l'invention, à l'issue de la phosphatation, on effectue un moussage de la boue, à la suite duquel la boue se présente sous forme d'une mousse (on entend par mousse, pour un produit de départ donné, un état de ce produit ayant une densité inférieure à celle du produit de départ). Cette caractéristique essentielle de l'invention permet de faciliter la manipulation ultérieure de la boue. En effet, les inventeurs ont observé qu'après une période de stockage variant de 2 à 7 jours, de préférence de 4 à 6 jours, durant laquelle la boue phosphatée, initialement à l'état de mousse, est laissée au repos à des températures extérieures usuelles (mais évitant le gel), sa consistance se rapproche de celle d'un corps solide. A ce moment la boue phosphatée peut être facilement manipulée par des engins de chantier tels que pelleteuses ou bulldozers tout en contenant encore beaucoup d'eau (jusqu'à 40 % en poids). Des mousses de densité faible sont apparues donner lieu aux meilleures consistances. La densité de la mousse doit être inférieure à 90% de celle de la boue avant phosphatation. Des valeurs inférieures à 85%, par exemple inférieures à 80%, de préférence inférieures à 75%, sont avantageuses. On

préfère que la densité ne descende pas en dessous de 50%. Des valeurs comprises entre 55 et 65% conviennent particulièrement bien.

Le moussage de la boue peut être effectué par toute technique de moussage connue adaptée à la boue à inerte. Le moussage peut notamment être obtenu par
5 voie chimique par l'ajout de réactifs provoquant in situ un dégagement gazeux. Dans ce mode de réalisation, on peut avantageusement utiliser la réaction de l'acide phosphorique avec par exemple des carbonates pour obtenir le dégagement gazeux. On a observé qu'un dégagement gazeux d' H_2S lors de la phosphatation améliore le moussage des boues. L'addition ou la présence de
10 tensioactifs, qui stabilisent la mousse est également favorable. D'autre part, on préfère que la boue phosphatée soit soumise à une agitation mécanique, pour faciliter le moussage. L'intensité de l'agitation est choisie en fonction des conditions particulières d'utilisation du procédé selon l'invention. Il est avantageux que l'agitation mécanique ne soit pas trop intense. Dans chaque cas,
15 l'agitation mécanique est réglée de manière à favoriser le moussage selon l'invention. Dans certains cas, il est préférable que la boue soit additionnée d'acide phosphorique en amont de son passage au travers d'une pompe, par exemple péristaltique, laquelle provoquera l'agitation mécanique recherchée. Le recours à des mélangeurs statiques peut également être avantageux pour obtenir
20 l'intensité d'agitation mécanique optimum.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la boue phosphatée est ensuite séchée par des techniques apparentées au compostage. Le compostage est une technique de traitement bien connue des déchets fermentescibles (susceptibles de fermentation) tels que des déchets verts. Elle consiste
25 essentiellement à stocker le déchet pendant une longue durée au contact de l'air, pour permettre la dégradation de matières organiques contenues dans le déchet et l'élimination par percolation du liquide qu'il contient. L'utilisation, selon ce mode de réalisation de l'invention, des techniques apparentées au compostage pour sécher des boues phosphatées contenant des matières organiques - même
30 non fermentescibles- et des métaux lourds permet d'atteindre de manière surprenante des siccités importantes de manière très économique. La consommation d'énergie lors de la calcination ultérieure éventuelle de la boue est de ce fait réduite. Le séchage de la boue phosphatée par des techniques apparentées au compostage permet même de supprimer l'étape de calcination
35 lorsque la dégradation des matières organiques qui est obtenue est suffisante.

Dans la suite de la description, par « séchage » on entendra toujours un séchage par des techniques apparentées au compostage. Au cours du séchage, le mélange résultant après phosphatation est entreposé pendant une période suffisamment longue pour que l'eau puisse s'évacuer spontanément, sous
5 l'action de la gravité. Une période de séchage supérieure à 24 heures est nécessaire. On préfère que le séchage dure au moins 48 heures. Un séchage pendant plus d'un mois est apparu inutile. En pratique, des durées de séchage comprises entre une et deux semaines conviennent bien.

Lorsque, selon l'invention, la boue phosphatée se présente sous la forme
10 d'une mousse, le séchage de la boue est plus aisé et plus efficace. En effet, la consistance améliorée de la boue permet sa manipulation de masse par des engins de chantier courants et notamment permet de la retourner pendant le compostage. Cela permet d'atteindre plus rapidement les siccités souhaitées.

Selon une variante recommandée de ce mode de réalisation, le séchage est
15 réalisé dans des conditions telles qu'après 12 jours de séchage, la boue phosphatée atteigne une siccité dépassant 65%, de préférence 70%.

Le séchage peut être réalisé directement sur le sol. Cependant, dans un mode d'exécution avantageux du procédé selon l'invention, on dispose une couche de sable en dessous de la boue phosphatée.

20 Selon une variante recommandée de ce mode d'exécution, la couche de sable est elle-même placée sur une membrane imperméable à l'eau, afin d'éviter la contamination du sol par les métaux lourds et de permettre la récupération de l'eau issue de la boue phosphatée pendant le compostage. Des membranes en matière plastique, par exemple du polyéthylène ou du PVC, conviennent bien.

25 Le séchage peut se faire à l'air libre, à l'extérieur, sans se prémunir contre l'action des pluies et les pleines variations de température, à condition que celle-ci reste supérieure à la température de solidification du mélange résultant. Il est néanmoins préférable d'utiliser un système de séchage confiné, tel que tunnel de compostage. De tels tunnels de compostage sont bien connus dans le domaine du
30 traitement industriel de déchets organiques susceptibles de fermentation. Le tunnel de compostage est avantageusement équipé de systèmes de circulation d'air et de systèmes de collecte et traitement des gaz émis, tels que du sulfure d'hydrogène. Le sulfure d'hydrogène est de préférence récupéré et par exemple traité sur un biofiltre ou réinjecté lors de la calcination éventuelle. On préfère que
35 le tunnel de compostage comprenne une couche de sable disposée sur une membrane imperméable à l'eau.

Selon un mode d'exécution avantageux de l'invention, lorsque la boue contient beaucoup de matières organiques ou lorsque celles-ci ne sont pas suffisamment décomposées lors du séchage, la boue séchée est calcinée. La calcination est destinée à détruire les matières organiques. La calcination est
5 généralement réalisée à une température supérieure à 450°C, afin que les matières organiques soient suffisamment détruites. Il convient d'éviter une température excessive, qui aurait pour résultat de vaporiser une partie des métaux lourds. En pratique, la température de calcination est inférieure à 1000°C. Dans
10 une variante préférée du procédé selon l'invention, la température de calcination est supérieure à 500°C et inférieure à 800°C. Afin de détruire particulièrement bien les matières organiques et volatiliser le moins possible de métaux lourds, il est spécialement avantageux que la température de calcination soit comprise entre 550°C et 750°C.

On a observé que, de manière avantageuse, la calcination est effectuée sous
15 atmosphère contrôlée.

A cet effet, dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, cette atmosphère est oxydante. Cette variante facilite la prise du mortier éventuel subséquent, tel que décrit ci-dessous. Dans ce cas, on peut
20 utiliser par exemple de l'air ambiant. Il faut alors veiller à ce que de l'air soit disponible en suffisance dans le four.

Dans une autre forme de réalisation particulière, l'atmosphère est réductrice. Cette forme de réalisation est notamment avantageuse en ce qu'elle inhibe la formation du chrome VI.

La durée de la calcination dépend de la composition de la boue à inertes et de la disposition de la matière dans le four de calcination. Elle doit également
25 être suffisante pour détruire les matières organiques et produire assez de pyrophosphate.

Dans un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, le produit issu de l'étape de calcination est gâché avec de l'eau puis soumis à une prise et un durcissement. Dans ce mode de réalisation, on incorpore de
30 préférence à l'eau de gâchage un additif réducteur. A titre d'exemple, cet additif peut être sélectionné parmi : le fer, le manganèse, les composés du fer (II), les composés du manganèse (II), les sels réducteurs des métaux alcalins. Le sulfite de sodium est préféré. L'agent réducteur est avantageusement additionné en une
35 quantité pondérale comprise entre 0,1 et 1 % du poids de matières sèches contenues dans la boue.

Lors de l'étape de calcination, certaines boues, en particulier celles qui sont riches en calcite, donnent lieu à la formation de matériaux pouzzolaniques. Dans ce cas il n'est pas nécessaire d'ajouter un liant hydraulique pour provoquer la prise et le durcissement.

5 Lorsqu'un liant hydraulique est nécessaire pour assurer la prise et le durcissement, sa constitution précise est peu critique. Il est communément constitué de ciment Portland. Des matériaux pouzzolaniques tels des cendres de combustion de charbon peuvent également convenir. Il faut ajouter, lors du mélange du liant hydraulique avec le produit de la calcination destiné à former le
10 mortier, une quantité d'eau de gâchage suffisante pour obtenir une pâte plastique. La quantité de liant hydraulique à mettre en œuvre dépend de divers paramètres, en particulier du liant hydraulique sélectionné, de la composition des boues et des propriétés recherchées pour le produit final du procédé de traitement selon l'invention, notamment sa résistance mécanique. En pratique, on recommande
15 souvent de mettre en œuvre une quantité pondérale de liant supérieure à 1 % du poids des cendres de calcination. Selon l'invention, il est souhaitable que le poids du liant hydraulique soit inférieur à 50% et n'excède pas de préférence 30%.

 Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, on met en œuvre une quantité pondérale de liant hydraulique supérieure à 2% et inférieure à
20 20% du produit de la calcination.

 La forme de la masse solide obtenue à l'issue du durcissement, qui peut durer plusieurs jours, est celle sous laquelle le mortier a été façonné. Elle peut comprendre par exemple des briquettes ou des blocs sphériques ou prismatiques. Elle est compacte, sensiblement exempte d'inclusions gazeuses et présente de ce
25 fait de bonnes propriétés mécaniques, notamment une dureté et une résistance aux chocs suffisantes pour permettre sa manutention et son stockage sans difficultés.

 La masse solide et compacte obtenue à l'issue du durcissement respecte les normes de toxicité sur les lixiviats extraits selon des procédures sévères telles
30 que celles définies par les normes « TL » ou « NEN ».

 Le test français de triple lixiviation « TL » est décrit dans la norme française XPX 31 - 210. Le protocole du test consiste à broyer la matière de manière à pouvoir la passer au travers d'un tamis de 4mm. Cette matière broyée est soumise à une triple lixiviation avec de l'eau déminéralisée, dans un rapport
35 liquide/solide égal à 10, sous agitation constante. A l'issue de chaque lixiviation

on mesure la teneur du liquide de lavage en les métaux lourds de la poudre soumise au test.

Le test néerlandais « NEN » consiste, quant à lui, à broyer finement l'échantillon (sous 125µm) et lui ajouter de l'eau dans un rapport eau : solide de 50. Il est alors maintenu trois heures à pH 7, puis également trois heures à pH 4 (ce qui est le pH minimum de l'eau de pluie). L'ajustement du pH se fait en continu à l'aide d'une solution 1N d'acide nitrique (acide non complexant). Le contenu de la phase liquide en métaux lourds est alors déterminé par analyse.

Selon le test américain TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), on prend 100g de matière solide, passée au tamis de 9,5mm et on met l'échantillon en contact pendant 18 heures avec 2000 ml de solution à 6g/l CH_3COOH + 2,57 g/l NaOH (pH 4,9). On filtre alors sur fibre de verre à 0,6 – 0,8 µm.

Le procédé selon l'invention peut par exemple s'appliquer :

- aux boues issues de la décantation d'eaux usées d'origine industrielle ou urbaine,
- aux boues issues de la décontamination de sols tels que ceux de certains sites industriels ;
- aux sédiments provenant du dragage ou curage de rivières, d'étangs, de puits ou d'égouts, et
- aux sédiments provenant du curage de voies navigables (p.ex. ports, lacs, fleuves, canaux).

L'invention est toutefois spécialement adaptée aux boues constituées de sédiments provenant du curage de voies navigables et aux boues issues de la décontamination de sols pollués.

Les exemples dont la description suit font apparaître l'intérêt de l'invention.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

Dans l'exemple 1, on a traité des échantillons d'une boue prélevée dans un site d'épandage de boues de dragage. La composition pondérale de la boue en ses principaux polluants est reprise au tableau 1 suivant. :

Tableau 1

| Constituants | Teneur pondérale (poids de matière sèche) |
|---------------------|--|
| Cd | 1,9 mg/kg |
| Co | 14 mg/kg |
| Cr | 95 mg/kg |
| Cu | 100 mg/kg |
| Ni | 22 mg/kg |
| Pb | 78 mg/kg |
| Zn | 385 mg/kg |
| Matières organiques | 31 g/kg |
| Eau | 420 g/kg |

La boue a une densité de $1,67 \text{ kg/dm}^3$. On a additionné à la boue 2,5% (en poids de matière sèche) d'acide phosphorique. La boue phosphatée a ensuite été pompée au moyen d'une pompe péristaltique et introduite dans des colonnes transparentes ayant une hauteur de 1220 mm et un diamètre de 100mm. Les colonnes étaient obturées à leur base inférieure par un treillis d'ouvertures 1mm, couvert par un textile. Le textile était lui-même recouvert d'une couche de sable (épaisseur environ 1cm). La densité de la boue qui se présentait sous la forme d'une mousse, a alors été déduite de mesures de hauteur de la mousse dans la colonne et du poids de celle-ci. On a obtenu une valeur de $1,4 \text{ kg/dm}^3$. A ce moment la siccité valait 50%. Après 4 jours de stockage dans la colonne, à une température de 30°C , la densité a augmenté jusque $1,7 \text{ kg/dm}^3$ et la siccité valait 52, 9%.

A l'issue du séchage, on a soumis les échantillons au test de lixiviation « TCLP » défini ci-dessus. Les résultats du test sont repris au tableau 2 :

Tableau 2

| pH | Cd | Cu | Ni | Pb | Zn | PO4 |
|-----|--------|-------|-------|-------|-----|------|
| 4,9 | <0,005 | <0,05 | <0,05 | <0,04 | 0,9 | 1010 |

Exemple 2 (non conforme à l'invention)

Dans l'exemple 2 on a procédé comme dans l'exemple 1 sauf que la boue n'a pas été phosphatée. Lors de son introduction dans les colonnes, la boue ne se présentait pas sous la forme de mousse et sa densité valait $1,67 \text{ kg/dm}^3$.

A l'issue du séchage, la boue a été soumise au test TCLP. Les résultats sont repris au tableau 3 :

Tableau 3

| Ph | Cd | Cu | Ni | Pb | Zn | PO4 |
|-----|-------|------|-------|------|-----|-----|
| 5,3 | 0,012 | 0,18 | <0,05 | 0,06 | 5,5 | <1 |

La comparaison des tableaux 2 et 3 illustre l'inertage des métaux lourds obtenu par le procédé selon l'invention.

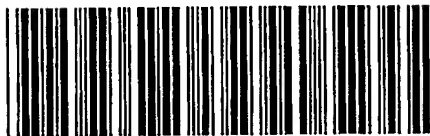
Exemple 3 (conforme à l'invention)

- 5 Dans l'exemple 3 on a procédé comme dans l'exemple 1 sauf que la boue a été additionnée de 7,2% d'acide phosphorique. Après son introduction dans les colonnes, la densité de la mousse valait 1,01 kg/dm³ soit environ 70% de la densité de la boue avant phosphatation et sa siccité 50%. Après 6 jours de stockage dans les colonnes, la densité a augmenté jusque 1,4kg/dm³. A ce
- 10 moment sa siccité valait 59,4%. A ce moment, la mousse a été transférée dans des ravers puis réintroduite dans les colonnes. Après cette manipulation qui simule le retournement de la boue, la boue a encore été stockée 6 jours. A l'issue de ceux-ci, la siccité a monté à 71,2%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'inertage de boue contenant des métaux lourds et des matières organiques selon lequel la boue est phosphatée, caractérisé en ce qu'il comprend un moussage de la boue après la phosphatation permettant d'obtenir
5 une mousse ayant une densité inférieure à 90% de celle de la boue avant phosphatation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la densité est inférieure à 85% de celle de la boue avant phosphatation.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la densité est
10 comprise entre 55 et 65% de celle de la boue avant phosphatation.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la mousse est ensuite séchée par des techniques apparentées au compostage.
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, à
15 l'issue de 12 jours de séchage, la boue phosphatée atteint une siccité dépassant 65%.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le séchage est réalisé dans un tunnel de compostage comprenant une couche de sable disposée sur une membrane imperméable à l'eau.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé
20 en ce que la boue séchée est ensuite calcinée.
8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la température de calcination est comprise entre 550 et 750°C.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé
25 en ce que le produit issu de la calcination est ensuite gâché avec de l'eau puis est soumis à une prise et à un durcissement.

PCT Application
EP0311671



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.